

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59835

(P2003-59835A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/205

識別記号

F I

H 0 1 L 21/205

テームコード\* (参考)

5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-245134(P2001-245134)

(22) 出願日 平成13年8月13日 (2001.8.13)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 築嶋 克典

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 中島 博

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100086298

弁理士 船橋 國則

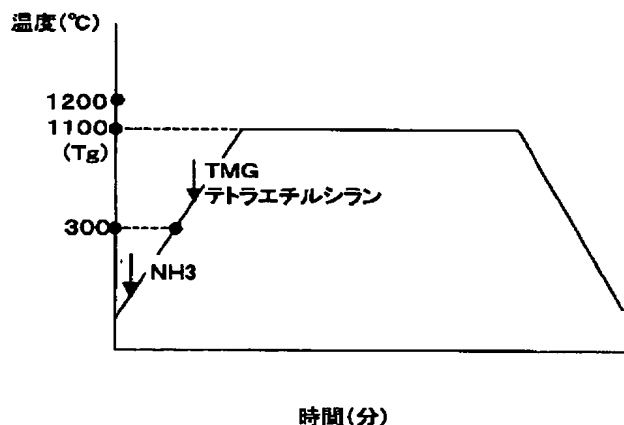
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体の成長方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶状態の良好な窒化物半導体を、結晶性の窒化物半導体基板上に成長させることが可能な窒化物半導体の成長方法を提供する。

【解決手段】 結晶性の窒化物半導体基板上に窒化物半導体を成長させる方法であって、基板を昇温させると共に、当該基板が1200℃を越える前に当該基板表面への原料ガスの供給を開始することで当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させる。この際、基板が300℃に達した以降に当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させる。また、窒素原料ガスの供給を開始した以降でかつ前記基板が1200℃を越える前に、窒素原料ガス以外の他の原料ガスの供給を開始することで当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させる。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 結晶性の窒化物半導体からなる基板上に窒化物半導体を成長させる方法であって、前記基板を加熱すると共に、当該基板が 1200℃を越える前に当該基板表面への原料ガスの供給を開始することで当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の窒化物半導体の成長方法において、前記基板が 300℃に達した以降に当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の窒化物半導体の成長方法において、前記基板を加熱すると共に、当該基板の表面に前記原料ガスのうちの窒素原料ガスを供給し、前記窒素原料ガスの供給を開始した以降でかつ前記基板が 1200℃を越える前に、当該窒素原料ガス以外の他の原料ガスの供給を開始することで当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の窒化物半導体の成長方法において、前記他の原料ガスは、III族原料ガスであることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 5】 結晶性の窒化物半導体からなる基板上に窒化物半導体を成長させる方法であって、1200℃を越えない温度に基板を加熱することで当該基板の表面をサーマルクリーニングした後、当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の窒化物半導体の成長方法において、1200℃を越えない所定温度範囲に前記基板を加熱保持することで前記サーマルクリーニングを行うことを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 7】 請求項 5 記載の窒化物半導体の成長方法において、前記基板の表面に窒素原料ガスを供給した状態で前記サーマルクリーニングを行うことを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の窒化物半導体の成長方法において、前記基板の表面に窒素原料ガスを供給した状態で、前記基板が 1200℃を越える前に、当該窒素原料ガス以外の他の原料ガスの供給を開始することで当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴とする窒化物半導体の成長方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の窒化物半導体の成長方法において、前記他の原料ガスは、III族原料ガスであることを特徴

とする窒化物半導体の成長方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は窒化物半導体の成長方法に関し、特に窒化物半導体基板上に窒化物半導体を成長させる方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 発光ダイオード、レーザダイオードなどの発光素子、または光センサなどの受光素子に使用される窒化物半導体の作製は、サファイアや、炭化珪素等の異種基板上への成長によってなされている。

【0003】 この場合、サファイアや炭化珪素からなる異種基板上に、アモルファス状の窒化ガリウムからなる低温バッファ層を形成し、この低温バッファ層上に結晶性の窒化物半導体を形成している。また、形成される結晶性の窒化物半導体の転位を防止するために、この低温バッファ層上に窒化物半導体を形成した後、この窒化物半導体をストライプ状にエッチングし、再度窒化物半導体を成長させることで、横方向に成長した部分には下部層からの転位の影響が少ないことを利用した窒化物半導体の結晶成長が行われている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述した成長方法であっても、窒化物半導体の転位を十分に防止することはできなかった。

【0005】 このようななか、ハイドライド気相成長法や、有機金属気相成長法の発達により、比較的膜厚の厚い窒化物半導体からなる結晶性基板を作製することが可能になってきている。そして、このようにして得られた結晶性の窒化物半導体基板上に窒化物半導体を成長させることで、上述した転位の問題や、劈開性や欠陥の低減、熱伝導性の向上を図ることができ、より良好な結晶性を有する窒化物半導体を得ることができると考えられている。

【0006】 ところが、結晶性の窒化物半導体基板上に、良好な結晶状態で窒化物半導体を成長させるための成長条件は、いまだ確立されていなかった。

【0007】 そこで本発明は、発光素子や受光素子に好適に用いられる結晶状態の良好な窒化物半導体を、結晶性の窒化物半導体基板上に成長させることが可能な窒化物半導体の成長方法を提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成するための本発明は、結晶性の窒化物半導体からなる基板上に窒化物半導体を成長させる方法であって、第 1 の方法は、基板を加熱すると共に、当該基板が 1200℃を越える前に当該基板表面への原料ガスの供給を開始することで当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴としている。

【0009】 このような第 1 の方法では、窒化物半導体

を成長させる温度が1200℃以上に設定されている場合であっても、少なくとも基板の温度が1200℃に達した時点では基板表面に対する窒化物半導体の成長が開始される。このため、基板の表面層から窒化物半導体材料が脱離することで基板の表面荒れが生じる前に、この基板表面に対する窒化物半導体の成長を開始させ、表面状態の良好な基板の表面に対して窒化物半導体を成長させることができる。

【0010】また本発明の第2の方法は、1200℃を越えない温度に基板を加熱することで基板の表面をサーマルクリーニングした後、当該基板上への窒化物半導体の成長を開始させることを特徴としている。

【0011】このような第2の方法では、結晶性の窒化物半導体からなる基板のサーマルクリーニングが1200℃を越えない温度で行われることから、窒化物半導体材料を脱離させることなく基板表面のサーマルクリーニングが行われる。このため、窒化物半導体材料の脱離を防止して表面状態を良好に保ちつつも、サーマルクリーニングによって酸化膜が除去された基板の表面に対して、窒化物半導体の成長が開始される。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の窒化物半導体の成長方法の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。尚、ここでは、窒化物半導体として窒化ガリウム(GaN)を成長させる場合の実施の形態を説明する。

【0013】図1は実施形態の窒化物半導体の成長に用いるMOCVD (metal organic-CVD) 装置の一例を示す概略図である。このMOCVD装置は、窒化物半導体の成長処理が施される基板Wを収納するための反応管1を備えている。この反応管1内には、基板Wを支持するためのサセプタ2が設けられており、内部雰囲気およびサセプタ2に支持した状態の基板Wの温度制御が自在であることとする。また、反応管1には、反応管1内にガスを供給する供給管ライン3と、反応管1内のガスを排気するベントライン4が接続されており、ベントライン4は除害装置101に接続されている。

【0014】供給管ライン3および、除害装置101に接続されたベントライン4には、窒素(N)原料としてアンモニアガスを供給するアンモニアガス供給手段5、水素ガス供給手段6、ガリウム(Ga)原料としてトリメチルガリウム(TMg)を供給するための第1供給管7、シリコン(Si)原料としてテトラエチルシランを供給するための第2供給管8がそれぞれ接続されている。尚、シリコンは、窒化ガリウムからなる窒化物半導体に導入されるn型不純物であることとする。

【0015】また、アンモニアガス供給手段5は、バルブV5a, V5bを介して供給管ライン3およびベントライン4に接続されている。このアンモニアガス供給手段5には、バルブV5a, V5bよりも上流側に流量制御部(マスフローコントローラ)F5が備えられてい

る。

【0016】さらに、水素ガス供給手段6には、水素純化装置6aが設けられ、この水素純化装置6aと供給管ライン3との間およびベントライン4との間にそれぞれ流量制御部F6a, F6bが設けられている。

【0017】そして、第1供給管7は、バルブV7a, V7bを介して供給管ライン3およびベントライン4に接続されている。この第1供給管7は、原料溶液(ここではTMG)が貯蔵されたバブラ11に接続されている。このバブラ11には、水素ガス純化装置6aからの分岐管が流量制御部F7を介して接続され、分岐管の先端がバブラ11内に貯蔵されたTMG内に配置されている。

【0018】また同様に、第2供給管8は、バルブV8a, V8bを介して供給管ライン3およびベントライン4に接続されている。この第2供給管8は、原料溶液(ここではテトラエチルシラン)が貯蔵されたバブラ12に接続されている。このバブラ12には、水素ガス純化装置6aからの分岐管が流量制御部F8を介して接続され、分岐管の先端がバブラ12内に貯蔵されたテトラエチルシラン内に配置されている。

【0019】以上のような構成のMOCVD装置では、アンモニアガス供給手段5から供給されたアンモニアが、流量制御部F5により流量制御された状態で供給管ライン3を介して反応管1内に導入される。この際、バルブ5a, 5bによって、供給管ライン3とベントライン4との間でのアンモニア導入の切り換えが行われる。

【0020】また、水素純化装置6aによって高純度化された水素ガスが、流量制御部F6aにより流量制御された状態で供給管ライン3を介して反応管1内に導入される。さらに、この水素ガスは、流量制御部F6bにより流量制御された状態で、ベントライン4側にも供給される。

【0021】また、水素純化装置6aによって高純度化された水素ガスは、キャリアガスとしてバブラ11内のTMGやバブラ12内のテトラエチルシランに供給される。これによって各バブラ11, 12のそれぞれから、その蒸気圧分の原料ガスがキャリアガス(水素ガス)と共に第1供給管7または第2供給管8を介して供給管ライン3に供給され、さらに反応管1内に供給される。この際、原料ガスの発生量は、水素純化装置6aの分岐管に設けた流量制御部F7, F8を用いて水素ガス流量を調整することによって制御される。尚、バブラ11で発生して第1供給管7に採取された原料ガスは、バルブ7a, 7bによって供給管ライン3とベントライン4との間で切り換えられる。さらに、バブラ12で発生して第2供給管8に採取された原料ガスは、バルブ8a, 8bによって供給管ライン3とベントライン4との間で切り換えられる。

【0022】一方、処理を行う基板Wは、反応管1内の

サセプタ2に保持され、反応管1内に収納した状態で所定温度に保持される。そして、所定温度に保持された基板Wに対して、上述のように各原料ガスがそれぞれに調整された流量で供給され、基板Wの処理が行われる。

【0023】尚、窒化物半導体としてホウ素(B)が導入された窒化ガリウムを成長させる場合には、ホウ素原料ガス用の原料溶液としてトリエチルボロンを用いる。また、窒化物半導体としてアルミニウム(Al)を導入する場合には、アルミニウム原料ガス用の原料溶液としてトリメチルアルミニウムを用いる。さらに、窒化物半導体としてインジウム(In)を導入する場合には、インジウム原料ガス用の原料としてトリメチルインジウムを用いる。これらの原料は、ガリウム原料ガス用の原料溶液となるTMGと同様にバブラ内に貯蔵され、キャリアガス(ここでは水素ガス)と共に反応管1内に供給されることとする。以上の原料は一例であり、上述した他にも窒化物半導体を構成する材料に応じたIII族原料ガス供給用の原料を用いても良い。さらにここでは、シリコン(Si)原料としてテトラエチルシランを用いる場合を説明したが、シリコン原料としては、テトラエチルシランに限定されることなく、モノシランやジシランを用いても良い。

【0024】(第1実施形態)図2は本発明の第1実施形態に係る基板の温度シーケンスと、各原料ガスの導入のタイミングを示すグラフである。以下に、このグラフおよび上記図1を用いて窒化物半導体の成長方法の第1実施形態を説明する。

【0025】まず、MOCVD装置の反応管1内のサセプタ2上に基板Wを載置固定し、反応管1内を密閉する。この基板Wは、窒化物半導体基板であり、結晶性の窒化ガリウムからなるか、またはサファイア等の異種基板上に結晶性の窒化ガリウム層を形成してなることとする。

【0026】次に、基板Wの加熱を開始すると共に、反応管1内へのアンモニアガス( $\text{NH}_3$ )の供給を開始する。尚、反応管1内へのアンモニアガスの供給は、反応管1内が室温状態から開始しても良いし、基板Wの温度がある程度昇温した後であっても良い。

【0027】そして、反応管1内にアンモニアガスを供給しつつ基板Wを加熱する。そして、基板Wを、基板W表面に対する窒化物半導体の成長温度 $T_g$ (ある一定時間安定して結晶成長を行う温度)に保つ。この際、例えば、結晶性の窒化ガリウムからなる基板W表面に窒化ガリウムを成長させることを目的とした場合、成長温度 $T_g$ は $900^\circ\text{C}$ 以上、 $1300^\circ\text{C}$ 以下の範囲、好ましくは $1000^\circ\text{C}$ 以上、 $1200^\circ\text{C}$ 以下の範囲に設定される。ここでは一例として、成長温度 $T_g$ を $1100^\circ\text{C}$ として、基板Wを $1100^\circ\text{C}$ にまで所定速度で昇温する。

【0028】そして特に、反応管1内にアンモニアガスを供給した時点から、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ に達す

るまでの間に、III族原料(ガリウム原料)となるTMGの反応管1内への供給を開始する。このIII族原料(TMG)の反応管1内への供給を開始することにより、窒化物半導体を成長させるために必要な原料ガス(窒素原料ガスとIII族原料ガス)が反応管1内に供給され、この際の原料供給開始温度に応じた状態(単結晶、多結晶、非晶質)の窒化物半導体の、基板W表面での成長が開始される。つまり、ここでは、III族原料の導入開始によって窒化物半導体の成長が開始され、III族原料供給開始温度 $T_s$ は成長開始温度 $T_s$ になる。一般的には上述した成長温度 $T_g$ とは異なる温度に設定されるが、成長開始温度(III族原料供給開始温度) $T_s$ と成長温度 $T_g$ とは同一であっても良い。

【0029】またここでは、基板Wが $1100^\circ\text{C}$ にまで昇温されるため、反応管1内へのTMGの供給開始は、反応管1内へのアンモニアガスの供給と同時に、またはそれ以降に行われることとなる。ただし、一連の窒化物半導体の成長工程において、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ 以下に抑えられる場合には、基板Wの温度が成長温度 $T_g$ に達してから20分を越える前に、反応管1内へのTMGの供給を開始することが好ましい。

【0030】またこの際、基板Wの温度が $300^\circ\text{C}$ にまで昇温された以降にTMGの供給を開始することが好ましい。またさらに好ましくは、基板Wの温度が $400^\circ\text{C}$ にまで昇温された以降の所定温度(III族原料供給開始温度であり成長開始温度) $T_s$ において、TMGの供給を開始させることとする。

【0031】そして、III族原料となるTMGの反応管1内への供給を開始すると同時に、不純物としてのSi原料となるテトラエチルシランの反応管1内への供給も開始する。

【0032】またこの際の各原料ガスの流量は、一例としてアンモニアガスが $10\text{slm}$ (standard liter/minutes: 標準状態でのliter/minutes)、TMGが $50\mu\text{mol}/\text{min}$ 、テトラエチルシランが $1.5 \times 10^{-3}\mu\text{mol}/\text{min}$ に設定される。

【0033】以上のように、反応管1内へIII族原料(TMG)の供給を開始することにより、その際のIII族原料供給開始温度(成長開始温度) $T_s$ に応じた状態(単結晶、多結晶、非晶質)のIII族原料の窒化物(すなわち窒化物半導体)の、基板W表面での成長が開始される。

【0034】その後、基板Wの温度を所定の成長温度 $T_g$ (例えば $1100^\circ\text{C}$ )に保持した状態で、反応管1内への各原料ガスの供給を続ける。これにより、基板W表面において窒化物半導体を成長させる。そして、窒化物半導体の成長膜厚が所定値に達したところで、反応管1内への各原料ガスの供給を停止し、基板W温度を降下させ、一連の窒化物半導体の成長工程を終了させる。尚、窒素原料となるアンモニアガスは、基板W温度の降下中

も供給し続けても良い。

【0035】ここで図3には、第1実施形態に係る基板の温度シーケンスの他の例を示す。このグラフには、窒化物半導体の成長温度 $T_g$ を $1250^\circ\text{C}$ に設定した場合を示す。このように、窒化物半導体の成長温度 $T_g$ が $1200^\circ\text{C}$ を越える場合には、基板Wの温度が成長温度 $T_g$ に達する前の、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ 以下の範囲で反応管1内へのTMGの供給が開始されることになる。

【0036】また、第1実施形態に係る基板の温度シーケンスは、図2および図3に示したように、基板Wの昇温速度が成長温度 $T_g$ に達するまで一定である必要はなく、図4に示すように、昇温過程において一時的に基板Wを一定温度に保持しても良い。さらに、基板Wを成長温度 $T_g$ に加熱するまでには、一旦、成長温度 $T_g$ を越える温度にまで基板Wを加熱してから成長温度 $T_g$ にまで基板Wの温度を降温させても良い。このような場合であっても、基板Wの温度が $300^\circ\text{C}$ に達した以降、好ましくは $400^\circ\text{C}$ に達した以降、さらには基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ を越える以前に基板W上への窒化物半導体の成長を開始させることとする。また、一連の窒化物半導体の成長工程において、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ 以下に抑えられる場合には、基板Wの温度が成長温度 $T_g$ に達してから20分を越える前に、反応管1内へのTMGの供給を開始させることが好ましい。

【0037】以上のような窒化物半導体の成長方法によれば、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ を越える前に、この基板Wに対して窒素原料ガスであるアンモニアガスとそれ以外の他の原料ガスが供給される。つまり、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ を越える前に、基板W表面に対する窒化物半導体の成長が開始されることになる。このため、基板Wの昇温によって表面層から窒化物半導体材料が脱離する前に、基板W表面に対する窒化物半導体の成長を開始させることが可能になる。

【0038】また、一連の窒化物半導体の成長工程において、基板Wの温度が $1200^\circ\text{C}$ 以下に抑えられる場合には、基板Wの温度が成長温度 $T_g$ に達してから20分を越える前に、反応管1内への窒素原料ガス以外の他の原料ガスの供給を開始することで、基板W表面が高温雰囲気中に長時間さらされることによって基板Wの表面層から窒化物半導体材料が脱離する前に、基板W表面に対する窒化物半導体の成長を開始させることが可能になる。

【0039】したがって、表面状態および結晶状態が良好に保たれた基板W表面に対して窒化物半導体を成長させることが可能になり、これにより表面状態および結晶状態の良好な窒化物半導体を基板W上に形成することができる。

【0040】この結果、結晶性の窒化物半導体からなる基板上に、表面性状態および結晶状態が良好で、発光素

子や受光素子に好適に用いることが可能な窒化物半導体を成長させることが可能になる。

【0041】図5には、成長温度 $T_g = 1100^\circ\text{C}$ に設定した際の、III族原料供給開始温度と、基板W上に形成された窒化物半導体の表面粗さ（表面段差）との関係を示す。図5に示した各データを得るための窒化物半導体の成長における基板Wの温度シーケンスは、図6に示す通りであり、III族原料供給開始温度 $T_s = 900^\circ\text{C}$ および $1050^\circ\text{C}$ のデータは、基板を成長温度（ $T_g = 1100^\circ\text{C}$ ）にまで昇温させる過程の各温度（ $900^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ ）においてTMG（III族原料ガス）の供給を開始した。また、III族原料供給開始温度 $T_s = 1150^\circ\text{C}$ および $1210^\circ\text{C}$ のデータは、基板を $1150^\circ\text{C}$ または $1210^\circ\text{C}$ まで昇温させてTMGの供給を開始し、その後、基板を成長温度（ $T_g = 1100^\circ\text{C}$ ）にまで降温させた場合の値である。

【0042】一方、図7には、成長温度 $T_g = 1210^\circ\text{C}$ に設定した際の、III族原料供給開始温度と、基板W上に形成された窒化物半導体の表面粗さ（表面段差）との関係を示す。図7に示した各データを得るための窒化物半導体の成長における基板Wの温度シーケンスは、図8に示す通りであり、基板Wを成長温度 $T_g = 1210^\circ\text{C}$ にまで昇温させる過程の各III族原料供給開始温度 $T_s = 900^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ および $1210^\circ\text{C}$ でTMGの供給を開始した。

【0043】尚、図5および図7において表面粗さ（表面段差）は、基板W上に膜厚 $2\mu\text{m}$ の窒化物半導体（窒化ガリウム）を成長させ、これによって得られた窒化物半導体の表面段差を表面段差計で測定し、表面の凹凸のトップとボトムとの間隔を表面段差 $\Delta d$ （ $\mu\text{m}$ ）として表示した。

【0044】これら図5および図7のグラフに示されるように、TMGの供給開始温度（III族原料供給開始温度） $T_s$ が $1200^\circ\text{C}$ 以下の範囲、特に $1150^\circ\text{C}$ 以下の範囲では、TMGの供給開始温度 $T_s$ が $1200^\circ\text{C}$ を越えた場合と比較し、表面段差 $\Delta d$ が小さく表面状態の良好な窒化物半導体が基板W上に形成されることが確認できた。

【0045】また、図9には、反応管1内へのTMGの供給開始温度 $T_s$ と、基板W上に成長させた窒化物半導体（窒化ガリウム）の発光強度との関係を示す。ここでは、成長温度 $T_g = 1100^\circ\text{C}$ の際のIII族原料供給開始温度 $T_s$ に対する窒化物半導体の発光強度を測定した。図9に示した各データを得るための窒化物半導体の成長における基板Wの温度シーケンスおよびIII族原料供給開始温度 $T_s$ は、図6を用いて説明したと同様であり、不純物としてシリコンを $2 \times 10^{18}$ 個/ $\text{cm}^3$ の濃度で含有する窒化物半導体を、基板W上に $2\mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。そして、基板W上に成長させた窒化物半導体に関し、フォトルミネッセンス測定を行った。この

際、窒化物半導体の励起にはHe-Cdレーザ（波長325nm）を用い、室温にてフォトルミネッセンス測定を行った。そして、この図9には、各窒化物半導体におけるフォトルミネッセンスの発光積分強度を、TMGの供給開始温度が900℃である場合を1.0とした相対値で示した。

【0046】図9のグラフに示されるように、TMGの供給開始温度が1200℃以下の範囲では、TMGの供給開始温度が1200℃を越えた場合と比較し、フォトルミネッセンスの発光積分強度が高く、すなわち非発光センタの少ない結晶状態の良好な窒化物半導体が基板W上に形成されることが確認できた。これに対して、TMGの供給開始温度が1200℃を越えた場合には、フォトルミネッセンスの発光積分強度が900℃の場合の70%程度と低かった。そして特に成長温度T<sub>g</sub>を1100℃とした場合には、TMGの供給開始温度が1150℃以下の範囲で、十分なフォトルミネッセンスの発光積分強度を得ることができた。

【0047】またここで、基板Wの温度が1200℃を越える前にTMGの供給開始が設定されている窒化物半導体においては、原子間力顕微鏡による表面の原子ステップの出方が鮮明であり、原子レベルでの明瞭な表面平坦性が確認された。しかも、透過型電子顕微鏡での観察によれば、基板Wとその表面上に成長させた窒化物半導体との界面に新たに発生した欠陥はほとんど見られず、結晶状態の良好な窒化物半導体を得られていることが確認された。これに対して、TMGの供給開始を基板Wの温度が1200℃を越えた範囲に設定された窒化物半導体においては、原子間力顕微鏡による表面の原子ステップがにじんでおり、かつ基板Wとその表面上に成長させた窒化物半導体との界面には、新規の欠陥の生成が見られた。

【0048】また、以上の実施形態において、基板Wの温度が300℃にまで昇温された後にTMGの供給を開始することで、窒素原料として供給されるアンモニアが分解した後にTMGを供給することが可能になり、ガリウムと窒素とを良好に結合させた窒化物半導体を形成することが可能になる。この際、基板Wの温度が400℃にまで昇温された後にTMGの供給を開始させるようにすることで、このような効果をさらに確実に達成することが可能になる。

【0049】（第2実施形態）図10は本発明の実施形態に係る基板の温度シーケンスと、各原料ガスの導入のタイミングを示すグラフである。以下に、図10のグラフおよび上記図1を用いて窒化物半導体の成長方法の手順を説明する。

【0050】先ず、MOCVD装置の反応管1内のサセプタ2上に基板Wを載置固定する。この基板Wは、窒化物半導体基板であり、結晶性の窒化ガリウムからなるか、またはサファイア基板上に結晶性の窒化ガリウム層

を形成してなることとする。

【0051】次に、基板Wの加熱を開始すると共に、反応管1内へのアンモニアガスの供給を開始する。尚、反応管1内へのアンモニアガスの供給は、反応管1内が室温状態から開始しても良いし、基板Wの温度をある程度昇温させた後であっても良い。

【0052】そして、反応管1内にアンモニアガスを供給しつつ、基板Wを加熱し、これによって基板Wの表面をサーマルクリーニングする。この際、基板Wの温度を、1200℃を越えない範囲、好ましくは800℃～1200℃の範囲、さらに好ましくは960℃～1200℃の範囲の保持温度T<sub>h</sub>にまで加熱し、この温度範囲に所定時間保つ。この所定時間は、サーマルクリーニングが十分に行われるように、基板Wの保持温度T<sub>h</sub>の範囲によって選択される時間であり、特に基板Wの保持温度T<sub>h</sub>が800℃～1200℃の範囲においては、20分を越えない所定時間に保持されることとする。

【0053】そして、保持時間が経過した時点で、基板Wを成長温度T<sub>g</sub>（ある一定時間安定して結晶成長を行う温度）に調整すると共に、III族原料（ガリウム原料）となるTMGの反応管1内への供給を開始する。この際、例えば、結晶性の窒化ガリウムの基板W表面に窒化ガリウムを成長させることを目的とした場合、成長温度T<sub>g</sub>は900℃以上、1300℃以下の範囲に設定される。この成長温度T<sub>g</sub>は、保持温度T<sub>h</sub>と同一の値であっても、異なる値であっても良い。このため、図10に示したように、保持温度T<sub>h</sub>よりも成長温度T<sub>g</sub>が低くなるとは限らず、保持温度T<sub>h</sub>と成長温度T<sub>g</sub>とが同一、または保持温度T<sub>h</sub>よりも成長温度T<sub>g</sub>が高く設定される場合も含まれる。保持温度T<sub>h</sub>と成長温度T<sub>g</sub>とが同一である場合には、基板Wの温度を保持温度T<sub>h</sub>の範囲に所定時間保持した後、この保持温度T<sub>h</sub>に達してからTMGの反応管1内への供給を開始するまでの間、基板W上への窒化物半導体の成長の開始を待機させる保持時間となる。

【0054】また、ガリウム原料となるTMGの反応管1内への供給を開始すると同時に、不純物としてのSi原料となるテトラエチルシランの反応管1内への供給も開始する。

【0055】このような、TMGおよびテトラエチルシランの反応管1内への供給開始により、基板W表面への窒化物半導体の成長が開始される。これにより、窒化物半導体を成長させるために必要な原料ガス（窒素原料ガスとIII族原料ガス）が反応管1内に供給され、この際の原料供給開始温度に応じた状態（単結晶、多結晶、非晶質）の窒化物半導体の、基板W表面での成長が開始される。つまり、ここでは、III族原料の導入開始によって窒化物半導体の成長が開始され、III族原料供給開始温度T<sub>s</sub>は成長開始温度T<sub>s</sub>になる。一般的には上述した成長温度T<sub>g</sub>とは異なる温度に設定されるが、成長開

始温度(III族原料供給開始温度)  $T_s$  と成長温度  $T_g$  とは同一であっても良い。

【0056】またこの際の各原料ガスの流量は、一例としてアンモニアガスが  $10 \text{ s l m}$  (standard liter/minutes)、TMGが  $50 \mu \text{ mol/min}$ 、テトラエチルシランが  $1.5 \times 10^{-3} \mu \text{ mol/min}$  に設定される。

【0057】以上のようにして、結晶性の窒化物半導体からなる基板W表面への窒化物半導体の成長を開始した後、基板Wの温度を  $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  の成長温度  $T_g$  に調整した状態で各原料ガスの供給を続ける。これにより、窒化物半導体の成長膜厚が所定値に達したところで、反応管1内への各原料ガスの供給を停止し、基板W温度を降下させ、一連の窒化物半導体の成長工程を終了させる。尚、反応管1内へのアンモニアガスの供給は、反応管1内が室温状態から開始しても良いし、基板Wの温度がある程度昇温した後であっても良い。

【0058】以上のような窒化物半導体の成長方法によれば、結晶性の窒化物半導体からなる基板Wのサーマルクリーニングが  $1200^\circ\text{C}$  を越えない温度で行われることから、窒化物半導体材料を脱離させることなく基板W表面のサーマルクリーニングが行われ、窒化物半導体材料の脱離を防止して表面状態を良好に保ちつつも、サーマルクリーニングによって酸化膜が除去された基板の表面に対して、窒化物半導体の成長を開始させることができる。

【0059】そして、このサーマルクリーニングにおける基板Wの保持温度  $T_h$  の範囲を  $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $960^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  に設定することで、サーマルクリーニングを効率的に行うことが可能になる。またこの際、この保持温度  $T_h$  の範囲での保持時間を20分を越えない範囲に設定したことで、サーマルクリーニングの時間が長すぎることによって基板Wの表面層から窒化物半導体材料が脱離することが防止される。

【0060】さらに、反応管1内へのTMGやテトラエチルシランの供給開始温度、すなわち、成長温度  $T_g$  が  $1200^\circ\text{C}$  を越えない範囲に設定されていることから、窒化物半導体の成長開始前に、基板Wの表面層から窒化物半導体材料が脱離することが防止される。

【0061】図11には、上述した基板Wの保持温度  $T_h$  と、基板W上に形成された窒化物半導体の表面粗さ(表面段差)との関係を示す。図11に示した各データを得るための窒化物半導体の成長における基板Wの温度シーケンスは、図12に示す通りであり、基板Wを各保持温度  $T_h$  に加熱して3分間保持した後、基板Wを成長温度  $T_g = 1100^\circ\text{C}$  に調整してTMGおよびテトラメチルシランの供給を開始し、窒化物半導体(窒化ガリウム)の成長を行った。そして、膜厚  $2 \mu \text{ m}$  の窒化物半導体を成長させ、これによって得られた窒化物半導体の表

面段差を表面段差計で測定し、表面の凹凸のトップとボトムとの間隔を表面段差  $\Delta d$  ( $\mu \text{ m}$ ) として表示した。

【0062】この図11のグラフに示されるように、基板Wが各保持温度  $T_h$  に達してからの保持時間を3分に固定した場合には、基板Wの保持温度  $T_h$  が  $1200^\circ\text{C}$  を越えない範囲で、表面段差  $\Delta d$  が小さく表面状態の良好な窒化物半導体が基板W上に形成されることがわかる。特に、基板Wの保持温度  $T_h$  が  $960^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$  の範囲では、表面段差  $\Delta d$  が  $0.10 \mu \text{ m}$  以下と、表面状態の非常に良好な窒化物半導体が基板W上に形成されることがわかる。

【0063】これにより、基板Wの温度が保持温度  $T_h$  に達してからの保持時間を3分に固定した場合には、 $1200^\circ\text{C}$  を越えない範囲に保持温度  $T_h$  を設定することで、高温での過剰なサーマルクリーニングによる基板W表面の荒れを防止しつつも、サーマルクリーニングによって表面酸化膜が除去された基板W表面に対して表面状態が良好な窒化物半導体を得られることが確認できた。

【0064】またここで、保持時間3分とした場合には、基板Wの保持温度  $T_h$  を  $1200^\circ\text{C}$  を越えない範囲に設定して得られた窒化物半導体においては、原子間力顕微鏡による表面の原子ステップの出方が鮮明であり、原子レベルでの明瞭な表面平坦性が確認された。しかも、透過型電子顕微鏡での観察によれば、基板Wとその表面上に成長させた窒化物半導体との界面に新たに発生した欠陥はほとんど見られず、結晶状態の良好な窒化物半導体を得られていることが確認された。これに対して、基板Wの保持温度  $T_h$  を  $1250^\circ\text{C}$  に設定して得られた窒化物半導体においては、原子間力顕微鏡による表面の原子ステップがにじんでおり、かつ基板Wとその表面上に成長させた窒化物半導体との界面には、新規の欠陥の生成が見られた。

【0065】図13には、基板Wが保持温度  $T_h$  に達してからの保持時間と、基板W上に形成された窒化物半導体の表面粗さ(表面段差)との関係を示す。図13に示した各データを得るための窒化物半導体の成長における基板Wの温度シーケンスは、図14に示す通りであり、基板Wを  $1100^\circ\text{C}$  の保持温度  $T_h$  にまで昇温させて各保持時間を経過した後、基板Wを成長温度  $T_g = 1100^\circ\text{C}$  に調整(保持)した状態でTMGおよびテトラメチルシランを供給し、窒化物半導体の成長を行った。そして、膜厚  $2 \mu \text{ m}$  の窒化物半導体を成長させ、これによって得られた窒化物半導体の表面段差を表面段差計で測定し、表面の凹凸のトップとボトムとの間隔を表面段差  $\Delta d$  ( $\mu \text{ m}$ ) として表示した。

【0066】この図13のグラフに示されるように、基板Wの温度が  $1100^\circ\text{C}$  の保持温度  $T_h$  に達してからの保持時間が、20分を越えるまでの範囲では、表面段差  $\Delta d$  が小さく表面状態の良好な窒化物半導体が基板W上に形成されることが分かる。

【0067】これにより、基板Wの保持温度 $T_h = 1100^\circ\text{C}$ の場合、この保持温度に達してから20分を越えるまでの間に、TMGの供給を開始することで、長時間の過剰なサーマルクリーニングによる基板W表面の荒れを防止しつつも、サーマルクリーニングによって表面酸化膜が除去された基板W表面に対して表面状態が良好な窒化物半導体を得られることが確認できた。

【0068】またここで、基板Wの温度が保持温度 $T_h$ に達してからの保持時間を、20分を越えない時間に設定して得られた窒化物半導体においては、原子間力顕微鏡による表面の原子ステップの出方が鮮明であり、原子レベルでの明瞭な表面平坦性が確認された。しかも、透過型電子顕微鏡での観察によれば、基板Wとその表面上に成長させた窒化物半導体との界面に新たに発生した欠陥はほとんど見られず、結晶状態の良好な窒化物半導体を得られていることが確認された。これに対して、上記保持時間が25分の場合には、原子間力顕微鏡による表面の原子ステップがにじんでおり、かつ基板Wとその表面上に成長させた窒化物半導体との界面には、新規の欠陥の生成が見られた。

【0069】以上の結果、第2実施形態の窒化物半導体の成長方法によれば、サーマルクリーニングによって表面酸化膜が除去されかつ表面平坦な結晶性の基板W上に、基板Wとの界面に新たな欠陥を導入させることなく、表面結晶性が良好な窒化物半導体を成長させることが可能になる。そして、発光素子や受光素子に好適に用いることが可能な窒化物半導体を得ることができる。

【0070】尚、上述した実施形態においては、結晶性の窒化ガリウムからなる基板上に窒化ガリウムからなる窒化物半導体を成長させる手順を示した。しかし本発明は、基板上に成長させる窒化物半導体が同一組成材料で有る場合に限定されることはない。例えば、基板およびこの上部に成長させる窒化物半導体は、それぞれが、一般式 $B_uAl_xGa_yIn_zN$  ( $0 \leq u \leq 1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $u + x + y + z = 1$ ) で表されるIII族原料と窒化物とからなる結晶層の窒化物半導体であれば、異なる組成であっても良く、同様の効果を得ることができる。

【0071】また以上の各実施形態においては、結晶性の窒化物半導体基板上に、直接窒化物半導体を成長させる手順を説明した。しかし本発明は、窒化物半導体上に酸化シリコン ( $SiO_2$ ) 等からなるパターンを形成し、このパターンから露出する窒化物半導体部分から窒化物半導体を成長させる場合にも同様に適用でき、同様の効果を得ることができる。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように本発明の窒化物半導体の成長方法によれば、表面状態の良好な窒化物半導体

基板の表面に対して窒化物半導体を成長させることが可能になる。したがって、基板との界面に欠陥が少なく、表面性および結晶状態が良好な窒化物半導体を得ることができる。この結果、結晶性の窒化物半導体基板上に、発光素子や受光素子に好適に用いられる窒化物半導体を成長させることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の窒化物半導体の成長方法に用いるMOCVD装置の一例を示す構成図である。

【図2】第1実施形態における窒化物半導体の成長方法を説明するための基板温度シーケンスの一例を示すグラフである。

【図3】第1実施形態における窒化物半導体の成長方法を説明するための基板温度シーケンスの他の例を示すグラフである。

【図4】第1実施形態における窒化物半導体の成長方法を説明するための基板温度シーケンスのさらに他の例を示すグラフである。

【図5】第1実施形態において成長温度 $T_g$ を $1100^\circ\text{C}$ に固定した場合のTMGの供給開始温度と表面粗さとの関係を示すグラフである。

【図6】図5のグラフに示す各データを得るための窒化物半導体の成長における基板の温度シーケンスである。

【図7】第1実施形態において成長温度 $T_g$ を $1210^\circ\text{C}$ に固定した場合のTMGの供給開始温度と表面粗さとの関係を示すグラフである。

【図8】図7のグラフに示す各データを得るための窒化物半導体の成長における基板の温度シーケンスである。

【図9】第1実施形態において成長温度 $T_g$ を $1100^\circ\text{C}$ に固定した場合のTMGの供給開始温度と発光強度との関係を示すグラフである。

【図10】第2実施形態の窒化物半導体の成長方法を説明するための基板温度のシーケンスを示すグラフである。

【図11】第2実施形態において保持時間3分に固定した場合の保持温度 $T_h$ と表面粗さとの関係を示すグラフである。

【図12】図11のグラフに示す各データを得るための窒化物半導体の成長における基板の温度シーケンスである。

【図13】第2実施形態において保持温度 $1100^\circ\text{C}$ に固定した場合の保持時間と表面粗さとの関係を示すグラフである。

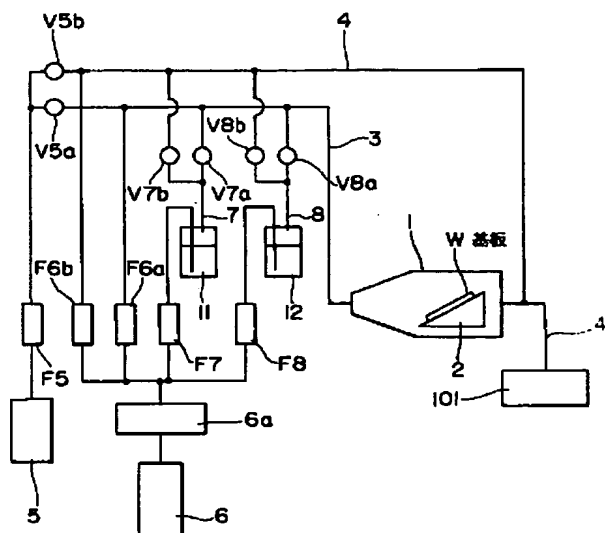
【図14】図13のグラフに示す各データを得るための窒化物半導体の成長における基板の温度シーケンスである。

【符号の説明】

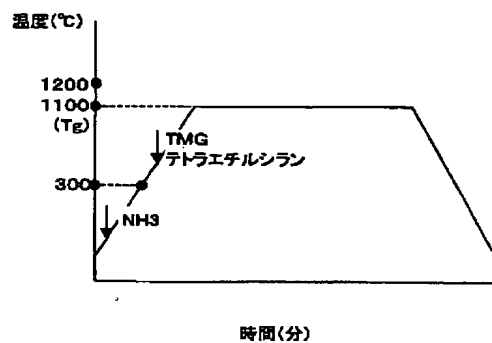
W…基板（窒化物半導体基板）



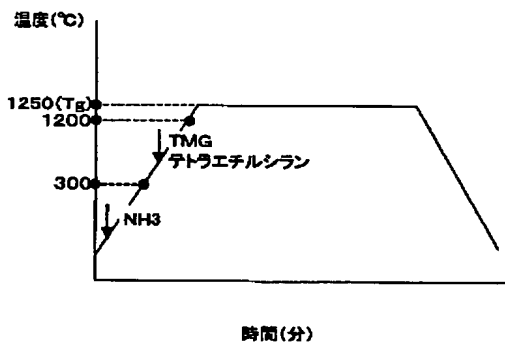
【図 1】



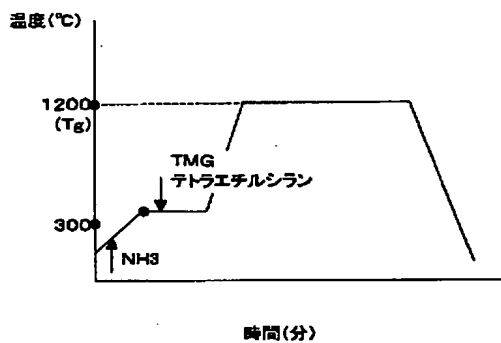
【図 2】



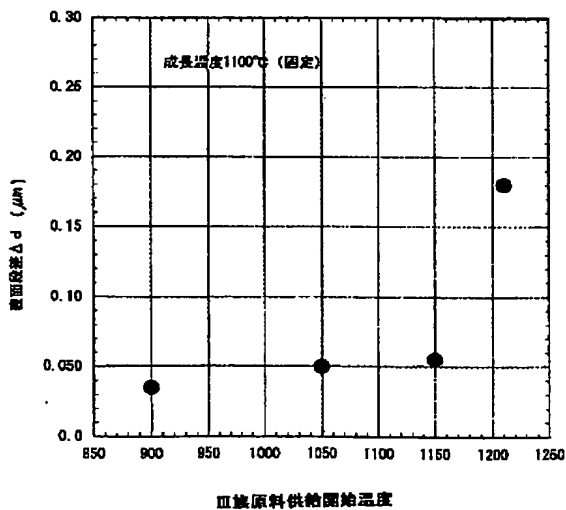
【図 3】



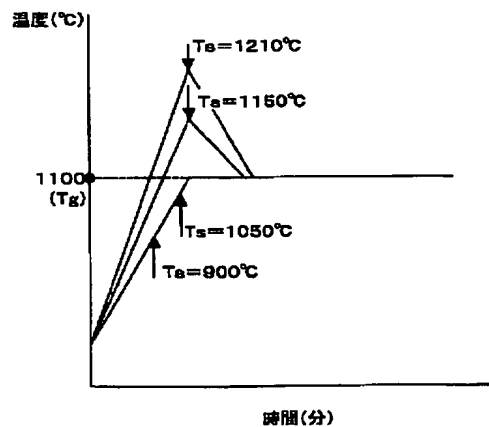
【図 4】



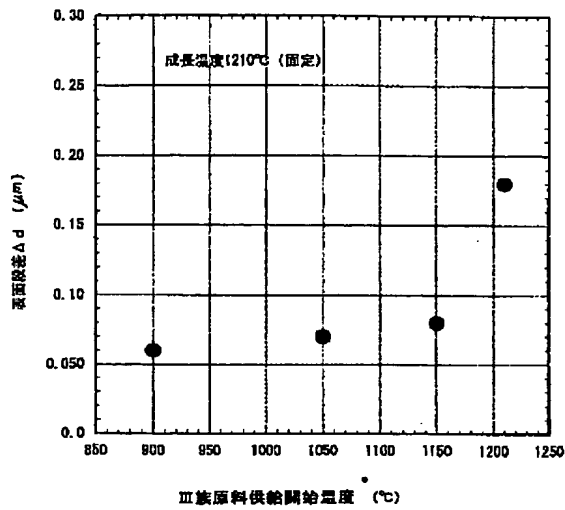
【図 5】



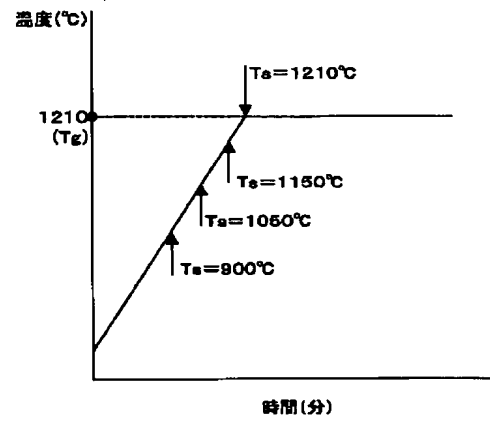
【図 6】



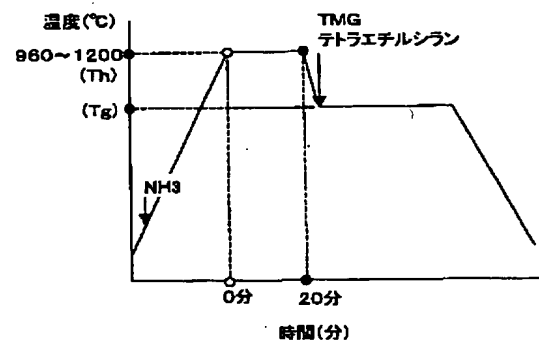
【図7】



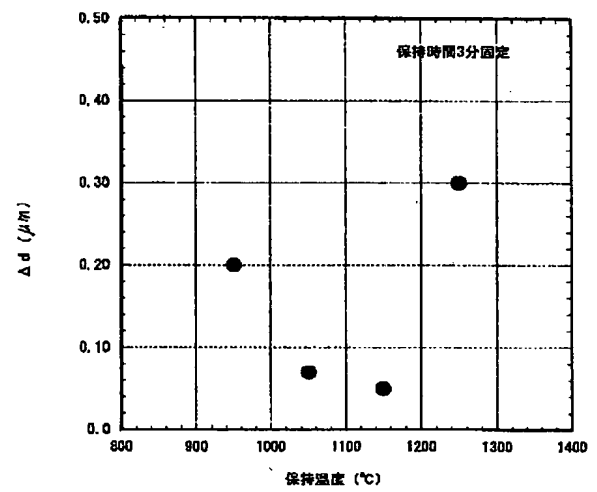
【図8】



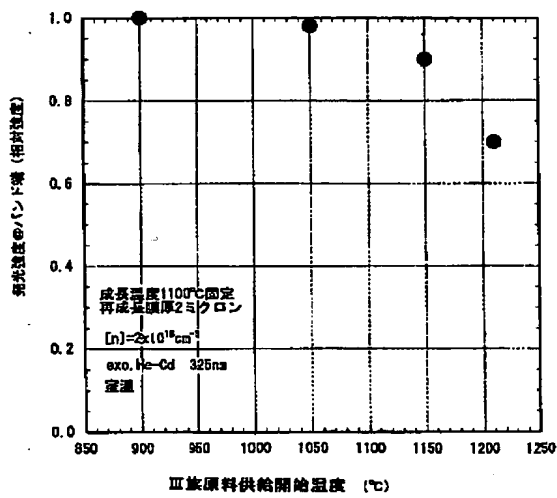
【図10】



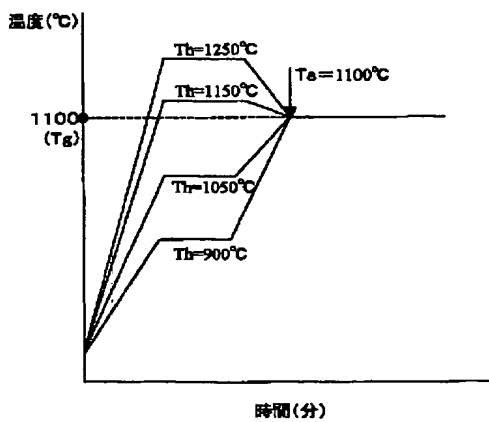
【図11】



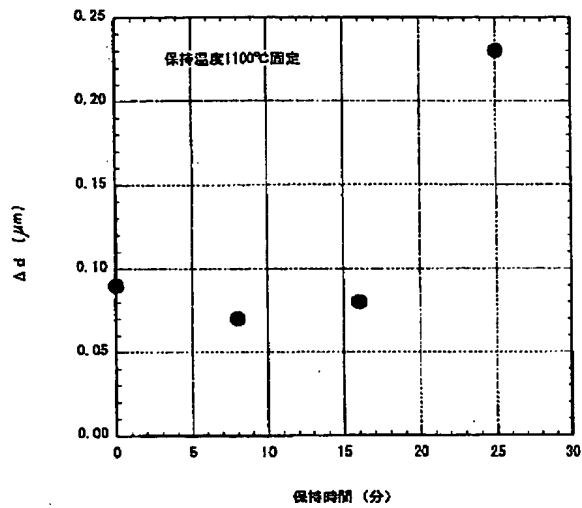
【図9】



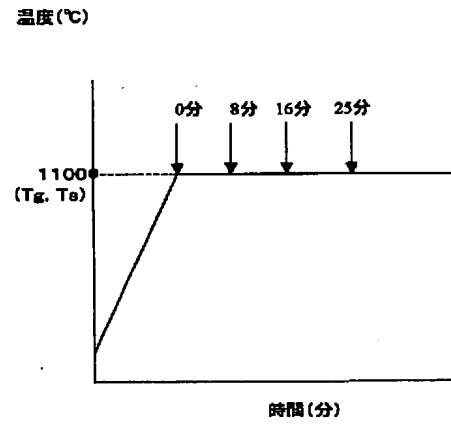
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F045 AA04 AB14 AC08 AC12 AD15  
 AF04 AF09 BB12 CA10 CA12  
 DA53 DA67 DP07 EB13 EE18  
 GB05